

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-110147

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 23/02

53/02

71/12

識別記号

LCU A

LCN B

LLX

LQP

庁内整理番号

7107-4J

7107-4J

7142-4J

7311-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)4月23日

審査請求 有 請求項の数 23 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル-ポリオレフィン組成物

⑯ 特 願 平1-209735

⑰ 出 願 平1(1989)8月15日

優先権主張 ⑱1988年8月15日⑲米国(US)⑳232,611

㉑ 発 明 者 ギム・ファン・リー, アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバニイ、ドロウブリッジ・ドライブ、11番

㉒ 発 明 者 ジョン・ベニー・イエーツ, サード アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グレンモント、クリスケン・ドライブ、38番

㉓ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

㉔ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンエーテル-ポリオレフィン
組成物

2. 特許請求の範囲

1. つぎの成分:

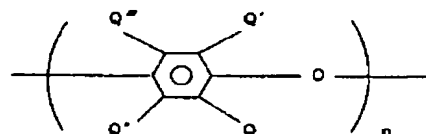
(a) ポリフェニレンエーテル樹脂;

(b) ポリオレフィン樹脂; 及び

(c) 中央ブロックBが末端ブロックA及びA'の合計よりも大きい分子量をもつA-B-A'型のビニル芳香族化合物(A)及び(A')及び共役ジェン(B)からなる選択的水素添加ブロック共重合体;

を含み、成分(c)は成分(a)及び(b)の合計100重量%に基づいて約20重量%までの量で存在しかつ成分(a)及び(b)は約2:1よりも小さい(a):(b)の比率で存在する熱可塑性樹脂組成物。

2. 該ポリフェニレンエーテル樹脂成分(a)が式:



の単位(式中、1単位のエーテル型酸素原子は隣接する次単位のベンゼン核に結合され; nは少なくとも20の整数であり、Q, Q', Q''及びQ'''はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子をもつハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基及びハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子をもつハロ炭化水素オキシ基から選ばれる)から誘導される単独重合体又は共重合体である請求項1記載の組成物。

3. 各Qが1~4個の炭素原子をもつアルキル基である請求項2記載の組成物。

4. 各Qがメチル基である請求項2記載の組成物。

5. 該ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6

ージメチル-1, 4-フェニレン) エーテルである請求項1記載の組成物。

6. 該ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6-ジメチル-共-2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン) エーテルである請求項1記載の組成物。

7. 該ポリオレフィン樹脂成分(b)がLDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, PP, 耐衝撃性PP及び前記の任意のものの混合物からなる群から選ばれる請求項1記載の組成物。

8. 成分(a)及び(b)が約1:3より小さい(a):(b)の比率で存在する請求項1記載の組成物。

9. 成分(a)及び(b)が約1:1より小さい(a):(b)の比率で存在する請求項1記載の組成物。

10. 成分(a)及び(b)が約1:X(ただしXは1より大きい数値である)より小さい(a):(b)の比率で存在する請求項1記載の組成物。

11. 成分(a)及び(b)が約1:X(た

して(A')はスチレンブロックである請求項15記載の組成物。

17. 成分(c)において、末端ブロック(A)及び(A')はそれぞれ約7,000~約30,000の分子量をもちそして中央ブロック(B)は約30,000~約120,000の分子量をもつ請求項16記載の組成物。

18. 成分(c)において、末端ブロック(A)及び(A')はそれぞれ約7,000~約10,000の分子量をもちそして中央ブロック(B)は約35,000~約55,000の分子量をもつ請求項16記載の組成物。

19. (A)+(A')対(B)の重量比、(A+A'):Bが約28:72~約33:67の範囲である請求項1記載の組成物。

20. 成分(c)が約0.5重量%~約10重量%の量で存在する請求項1記載の組成物。

21. 成分(a)ポリフェニレンエーテル樹脂及び成分(b)ポリオレフィン樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物に、中央ブロックBが末端ブ

ロックA及びA'の合計よりも大きい分子量をもつA-B-A'型のビニル芳香族化合物(A)及び(A')及び共役ジエン(B)からなる選択的水素添加ブロック共重合体を、成分(a)及び(b)の合計100重量%に基づいて約20重量%までの量で添加し、成分(a)および(b)を(a):(b)の比が約2:1未満となるよう存在させる、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリオレフィン樹脂を含有してなる熱可塑性樹脂組成物の延性を改良しかつ該組成物の脆性傾向を低減させる方法。

12. 成分(c)の分子量が約20,000~約200,000の範囲である請求項1記載の組成物。

13. 成分(c)の分子量が約50,000~約200,000の範囲である請求項1記載の組成物。

14. 成分(c)の分子量が約50,000~約100,000の範囲である請求項1記載の組成物。

15. 成分(c)において、(A)及び(A')はそれぞれ独立してスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン及びビニルナフタリンから選ばれそして(B)はエチレン、プロピレン及びブチレンの一種又はそれ以上から選ばれる請求項1記載の組成物。

16. 成分(c)において、(A)はスチレンブロック、(B)はエチレンブチレンブロックを

品。

22. 請求項1記載の組成物から製造された物品。

23. 請求項21記載の方法によって製造された物品。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリフェニレンエーテル及びポリオレフィンを共役ジエンとビニル芳香族化合物との特定の共重合体とともに含有してなる新規樹脂組成

物に関するものである。

従来の技術

用語の“ポリフェニレンエーテル”樹脂は種々の触媒反応及び非触媒反応によって製造し得る周知の一群の重合体を表わすものである。

ポリフェニレンエーテルは周知であり、米国特許第3,306,874号及び同第3,306,875号明細書(Hay);及び米国特許第3,257,357号及び同第3,257,358号明細書(Stamatoff)を包含する多数の文献に記載されている。これらは高温抵抗性を必要とする多くの商業的用途に対して有用であり、またこれらは熱可塑性であるのでフィルム、繊維及び成形物品に形成し得る。しかしながら、これらの望ましい性質にもかかわらず、ポリフェニレンエーテルからの成形品は幾分脆くかつ貧弱な衝撃強さを示す。さらに、ポリフェニレンエーテルの比較的高い熔融粘度及び軟化点は多くの用途において不利と考えられる。フィルム及び繊維はポリフェニレンエーテルから溶液法を用いて商業的規模で形成し得

るが、熔融法は重合体の軟化のために必要な高温及びそれに伴う不安定性及び変色のような問題のために商業的に魅力のないものである。かかる技術はまた高温での操作のために特別に設計された加工装置を必要とする。熔融加工法によって成形物品を形成することはできるが、この場合にも同様に高温が必要であり、望ましくない。

さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂は顕著な加水分解安定性を有し、したがってたとえば皿洗い機及び洗濯機の場合のごとく水性媒体と接触せしめるような場合にきわめて有用であるが、これらの樹脂は多数の侵食性溶剤、たとえばハロゲン化炭化水素又は芳香族炭化水素及びガソリンと接触状態に置かれる場合には軟化し又は溶解するであろう。このため、ポリフェニレンエーテルは自動車工業における使用を制限される。

ポリフェニレンエーテルの性質を他の重合体との組成物に形成することによって変性し得ることは当該技術において既知であり、多くのかゝるポリフェニレンエーテル成形用組成物はすでに従来

技術において開示されている。

シエルオイル社から入手し得る登録商標クレイトン(Kraton)エラストマーはポリフェニレンエーテル組成物において通常耐衝撃性改良剤として使用されている。ポリフェニレンエーテル組成物用のもっとも重要な耐衝撃性改良剤の一つはクレイトンGとして知られる飽和ゴムの一群である。クレイトンGはスチレン-ブタジエン-スチレンの飽和トリブロック共重合体(SBSゴム)である。しかしながら、有用な機械的性質をもつポリフェニレンエーテル組成物を生成する能力は全般的にはクレイトンによるものではない。たとえば、ポリフェニレンエーテル及びゴム変性ポリスチレン(HIPS)の組成物は“相溶性”についてはクレイトンエラストマーの作用に頼るものではない、というのはポリフェニレンエーテルとゴム変性ポリスチレンとはすべての割合で本質的に混和性であるからである。

米国特許第3,835,200号明細書(Leo, Jr.)にはポリフェニレンエーテルのマトリックス、

スチレン単量体及びジエンゴムのグラフト化相互重合生成物及びビニル芳香族化合物(A)及び共役ジエン(B)からなるA-B-A型の常態では硬質のブロック共重合体を含んでなる組成物が開示されている。

米国特許第4,113,800号明細書(Leo, Jr.)にはポリフェニレンエーテル、アルケニル芳香族化合物及びジエンゴムのブロック共重合体及びA-B-A型またはA-B型(ただしAはアルケニル芳香族化合物でありそしてBはジエンゴムブロックである)の水添ブロック共重合体を含んでなる成形用組成物もまた高い衝撃特性を有することが開示されている。米国特許第4,113,800号明細書に記載される組成物は全体としてはポリフェニレンエーテル樹脂10-30重量部、A-Bブロック共重合体30-65重量部及びガラスのような補強用充填剤10-90重量部を含有し得る。

ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィンの配合物はポリオレフィンの有する耐薬品性を幾分

ポリフェニレンエーテルに付与し得るのできわめて興味あるものである。

米国特許第3,361,851号明細書(Govan)にはポリフェニレンエーテルにポリオレフィンを配合して形成された組成物は改善された衝撃強さ及び侵食性溶剤に対する抵抗性を有することが記載されている。該明細書によれば、ポリオレフィンは全組成物の1-10重量%を構成し得る。

すべてのかかる系に共通する重大な制限の一つは分散領域の粒子がより大きい粒子に凝集するために層剥離を惹起する著しい傾向があり、それによって物理的性質の低下をもたらすことである。別の制限は販売された組成物の脆性である。従来技術においては、これらの配合物の性質を改善するために種々の研究がなされてきた。かかる配合物の二相の相溶性の改善及び溶融状態における形態学的安定性の増加のために通常はSBSゴムが使用されたが、これらの系は実質的な効果を達成するのに高い割合のゴムの使用を必要とするので比較的非効率的である。

したがって、本発明の一目的は従来技術の組成物よりも改善された物理的性質分布をもつポリフェニレンエーテル/ポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。

特に本発明は従来技術の組成物と比較して改善された、すなわち抑制された層剥離傾向をもつポリフェニレンエーテル/ポリオレフィン樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

今般本発明者は驚くべきことに、ポリフェニレンエーテル/他の樹脂の他の配合物の場合には通常非相溶性である重合体樹脂の配合性は“相溶化剤”の構造に関係するとは考えられていないのとは異なり、射出成形用の用途に有用なかつ従来技術を超える改善された物理的性質を与える層剥離を惹起しない物質にポリフェニレンエーテル及びポリオレフィンを相溶化せしめるためにはポリフェニレンエーテル及びポリオレフィンの配合性はA-B-A型トリブロックエラストマーの構造配置ならびに最終組成物中における各成分の相対的割合に関係するという事実を見出した。

たとえば、米国特許第4,166,055号明細書(Lee, Jr.)には、ポリフェニレンエーテル、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのエラストマー状ブロック共重合体及びポリオレフィンを含有し、随意にスチレン単独重合体又はランダム共重合体樹脂を含む組成物が該ブロック共重合体又はポリオレフィン樹脂のいずれか一方のみを含む組成物よりも改善された靱性を示すことが記載されている。ポリオレフィン樹脂+A-B-A型のブロック共重合体は全組成物の約5-30重量%の割合で存在する。中央ブロックBは末端ブロックAの合計分子量よりも高い分子量の共役ジエンブロックである。

米国特許第4,383,082号明細書(Lee, Jr.)には、A-B型のある種のエラストマー状ジブロック共重合体又はアルケニル芳香族化合物A及び共役ジエンBからなるラジアルテレブロック共重合体を使用する場合には、より多量のポリオレフィンをポリフェニレンエーテル樹脂中に上首尾に配合し得ることが開示されている。

発明の要旨

前述した目的に従って、本発明はつぎの成分：

- (a) ポリフェニレンエーテル樹脂；
- (b) ポリオレフィン樹脂；及び
- (c) 中央ブロックBが末端ブロックA及びA'の合計よりも大きい分子量をもつA-B-A'型のビニル芳香族化合物(A)及び(A')及び共役ジエン(B)からなる選択的水素添加ブロック共重合体；

を含んでなり、成分(c)は成分(a)及び(b)の合計100重量%に基づいて約20重量%までの量で存在する、改善された層剥離抵抗性、改善された耐溶剤性及び延性を包含した優れた物理的及び機械的性質をもつ樹脂組成物を提供するものである。成分(c)の全体としての分子量は約20,000-200,000、より好ましくは約50,000-約200,000、もっとも好ましくは約50,000-約100,000であることが好ましい。本質的に成分(a)及び(b)は約2:1より小さい(a)対(b)の重量比、

好ましくは約1.3:1より小さく、より好ましくは約1:1より小さい(a)対(b)の重量比でかつ特に好ましくは1:X(ただしXは1より大きい数値であり、好ましくは1より大きくかつ約4までの数値である)より小さい比で存在する。

本発明の好ましい実施態様においては、ポリフェニレンエーテル樹脂成分(a)はポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを含んでなりかつポリオレフィン樹脂成分(b)はLDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, PP, 耐衝撃性PP又は前記の任意のものの混合物からなる。

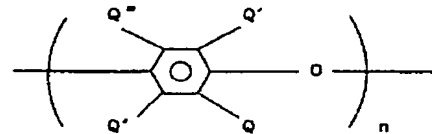
また本明細書において使用する場合、用語“選択的に水素添加された”又は“選択的水素添加”は当該A-B-A'型ブロック共重合体が約20%より少ない脂肪族不飽和分を有すること、好ましくは約10%より少ない脂肪族不飽和分を有すること、特に好ましくは約5%より少ない脂肪族不飽和分を有することを意味する。

本発明の他の好ましい実施態様においては、成

分(c)において(A)はスチレンブロック、(B)はエチレンブチレンブロック、そして(A')はスチレンブロックである。もっとも好ましい実施態様においては、ブロック(A)及び(A')はそれぞれ約7,000~約30,000の分子量を有しそして中央ブロック(B)は約30,000~約120,000の分子量を有する。

発明の詳細な開示

本発明の成分(a)を構成するポリフェニレンエーテル樹脂は式：



(式中、Q, Q', Q''及びQ'''はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭化水素基、ハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基及びハロ炭化水素オキシ基からなる群から選ばれ、そしてnは単量体単位の

合計数を表わしかつ少なくとも約20、より通常は少なくとも約50の整数である)の単位をもつ通常は単独重合体又は共重合体である。ポリフェニレンエーテル樹脂は既知の方法、たとえば前記したHay及びStamatoffの特許明細書に記載される方法に従ってフェノール類(たとえば2,6-ジメチルフェノール; 2,6-ジエチルフェノール; 2,6-ジブチルフェノール; 2,6-ジラウリルフェノール; 2,6-ジプロピルフェノール; 2,6-ジフェニルフェノール; 2-メチル-6-トリルフェノール; 2-メチル-6-メトキシフェノール; 2,6-ジメトキシフェノール; 2,3,6-トリメチルフェノール; 2,3,5,6-テトラメチルフェノール; 及び2,6-ジエトキシフェノール; を包含するが、これらに限定されない)の反応から製造することができる。

これらのフェノールの各々は単独で反応させて対応する単独重合体を形成せしめてもよく、あるいは対で反応させるか又はさらに別のフェノールと反応させて対応する共重合体を形成せしめても

よい。単独重合体の例はつぎのものを包含する。

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2-メチル-6-トリル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2-メチル-6-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレンエーテル)；

ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェ

ニレンエーテル) ;

ポリ(2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンエーテル) ; 及び

ポリ(2, 6-ジエトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)。

共重合体の例は2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノールとの共重合体、たとえばポリ(2, 6-ジメチル-共-2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル) ; ポリ(2, 6-ジメチル-共-2-メチル-6-ブチル-1, 4-フェニレンエーテル) ; 等を包含する。

本発明の目的のために特に好ましいポリフェニレンエーテルの一群はエーテル型酸素原子に対して二つのオルト位置にアルキル置換基をもつもの、すなわち上記の式においてQ及びQ'がアルキル基であるもの、もっとも好ましくは1~4個の炭素原子をもつアルキル基であるものを包含する。この群の代表的な例はつぎのものを包含する。

ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル ;

ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル ;

ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル ;

ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル ;

ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル ;

ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル ; 等。

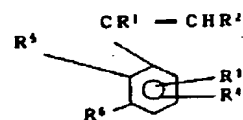
本発明の目的のためにもっとも好ましいポリフェニレンエーテル樹脂はポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルである。

成分(b)は広範囲のポリオレフィンを包含し得る。ポリオレフィンの量の範囲及び組成物の層剥離傾向について認められた観察はすべてのポリオレフィンにあてはまるものと考えられる。というのは、臨界的な特徴は(前述したごとく)成分(c)の構造的特徴及び最終組成物中の構成成分の相対的割合に存するからである。ポリオレフィ

ンは既知の一般式 $C_n H_{2n}$ をもつオレフィンから形成される任意の重合体であることができ、通常ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン及びプロピレンの共重合体、ならびにエチレンと有機エステルとの共重合体、たとえばエチレン酢酸ビニル、エチレンエチルアクリレート、エチレンメチルアクリレート等のごとき共重合体である。これらは商業的に入手可能であるか、あるいは既知の方法によって製造される。

好ましいポリオレフィンにはポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレン、特にLDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, 耐衝撃性(共重合体)PP、又は前記のものの任意の組合せである。得られる最終組成物の性質の分布は使用される個々特定のポリオレフィンに応じて変動するであろう。

本発明の成分(c)のブロック共重合体、すなわちアルケニル芳香族化合物(A)及び(A')と共役アルケン(B)から構成されるブロック共重合体、は一般式 :



(式中、 R^1 及び R^2 は1~6個の炭素原子をもつ低級アルキル及び低級アルケニル基及び水素からなる群から選ばれ、 R^3 及び R^4 はクロル、ブロム、水素及び1~6個の炭素原子をもつ低級アルキル基からなる群から選ばれ R^5 及び R^6 は水素、1~6個の炭素原子をもつ低級アルキル及び低級アルケニル基からなる群から選ばれるか又は R^5 及び R^6 は一緒にそれらが結合するハイドロカルビル基とともにナフチル基を形成してもよい)をもち、第3級炭素原子をもつ置換基を有しない化合物から誘導される。好ましいビニル芳香族化合物はスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタリン等である。アルケンブロックはエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン、

ヘプテン、オクテン、ドデセン、これらの任意の組合せ等のごとき化合物から誘導される。

成分(c)の好ましい具体例はビニル芳香族化合物(A)および(A')としてスチレンを、そしてアルケン(B)としてエチレン、プロピレン又はブチレンを与えるものである。成分(c)のもっとも好ましい具体例はスチレン-エチレンブチレン-スチレン(S-EB-S)トリブロックエラストマーからなる。さらに、(A)および(A')対(B)の比が好ましくは約28:72~約33:67の重量比である場合に望ましい結果が得られることが認められた。成分(c)のこれらの好ましい具体例は前述した種々の“クレイトン”エラストマーとして商業的に入手可能である。種々のクレイトンの構造組成の詳細を第1表に示す。

第1表 ブロック共重合体

クレイトン	型	分子数(×1000)				
		S/IX比	PS	XX	PS	合計
D-11018	S-B-S	30/70	14.0	64	14	92
D-11028	S-B-S	28/72	9.5	47	9.5	68
D-1650	S-EB-S	28/72	10.0	64	10	74
D-1651	S-EB-S	33/67	29.0	116	29	174
D-1652	S-EB-S	29/71	7.5	37	7.5	52

※これらのクレイトンDトリブロック体は約20%のジブロック型スチレン-ブタジエン共重合体を含むものと考えられる。

成分(c)に関して、ビニル芳香族化合物と共役アルケンとのブロック共重合体は当該技術において周知の方法によって製造され、また商業的に入手することもできる。

本発明の組成物中にはその他の成分を含めることもできる。これら他の成分はプラスチックとともに通常使用されている添加剤の中から選定することができ、かかる添加剤の例は充填剤及び/又は補強剤、強化用繊維、可塑剤、着色剤、染料、

難燃化剤、酸化防止剤、顔料、離型剤、ドリップ遅延剤等を包含し、これらはそれぞれ慣用の目的のために慣用的な量で使用される。その有効量は組成物の全重量の1~60重量部の範囲から通常選定される。

本発明の別の実施態様においては、組成物は繊維状(フィラメント状)ガラス及び/又はグラファイトのような補強用充填剤; 雲母、タルク等及び好ましくはクレーのような鉱物質充填剤を包含し得る。かかる実施態様において補強剤として使用するに適するフィラメント状ガラスは当業者に周知でありかつ多数の製造業者から入手可能である。実質的にソーダを含まない石灰-アルミニウム硼硅酸塩ガラスのフィラメントを使用することができる。これは“E”ガラスとして知られている。しかしながら、“C”ガラスとして知られる低ソーダガラスを包含する他のガラスも有用である。これらのフィラメントは標準的方法、たとえば水蒸気、空気又は火炎吸込法、好ましくは機械的引張法、によって製造される。フィラメントは

好ましくは約0.00012インチ~0.00075インチの範囲の直径を有するが、これは本発明にとって臨界的ではない。これらの充填剤はシランで処理することもでき又は非処理のものでもよい。

ガラスフィラメントの長さ及び該フィラメントが繊維に束ねられているか否か、またさらに束ねられた繊維がヤーン・ロープ又はローピングあるいは織成マットに束ねられているか否かは本発明の実施に特別な影響をもつものではない。しかしながら、成形用組成物を製造する場合には、フィラメント状ガラスを約1/8インチ~約2インチの長さのチョップトストランドの形で使用することが好都合である。他方、これらの組成物から成形された物品中では、コンパウンド処理中に著しい破砕が生ずるのでより短かい長さの繊維が存在し得る。しかしながら、最良の性質はフィラメント長が約0.0005インチ~0.250インチの範囲である熱可塑性射出成形物品によって発現されるので、このことは望ましいことである。

充填剤の量は満足すべき強度の規格に応じて広範囲に変動するが、その場合必須の事項はある程度の補強を与えるに少なくとも十分である量を使用することのみである。しかしながら、補強用繊維の重量は混合物の充填剤及び樹脂成分の合計重量の約1%～約80%の範囲であることが好ましい。

繊維状補強剤及び充填剤を含む又は含まない本発明の組成物は慣用の難燃化剤の有効量を添加することによって難燃性となすことができる。周知のごとく、難燃化剤は元素態赤燐、燐化合物、ハロゲン及び窒素化合物の単独又は好ましくはさらにこれらとアンチモン化合物のような共燐剤との組合せに基づくことができる。特に有用な難燃化剤はテトラプロモビスフェノール-Aカーボネート単位を含んでなる重合体状及びオリゴマー状の難燃化剤であり、これらについての詳細はたとえばこゝに参考文献として引用するVaabachの米国特許第3,833,685号明細書に記載されている。

実施例1はPPE対LDPEの重量比60:45を与えるものであり；実施例2はPPE対LDPEの重量比60:60を与えるものであり；そして実施例3はPPE対LDPEの重量比60:75を与えるものである。

さらに、従来技術の組成物に相当する比較例A及びBはそれぞれPPE対LDPEの重量比60:15及び60:30で製造したものである。得られる組成物の物理的性質を第2表に示す。

本発明の組成物に任意に既知の方法を使用して製造することができる。かかる既知の一方法においては、組成物の構成成分について予備配合物を形成し、一軸スクリーブラベンダー (Brabender) 押出機又は二軸スクリー28mmウエルナー・ブライデラー (Verner-Pfleiderer) 押出機上で約450下の温度で押出し、より小さい寸法に細断、切断又は粉砕しそして約400下の温度で射出成形して所望の形状及び寸法の試験棒を形成する。

好ましい実施態様の開示

つぎの実施例は本発明を例証するものであり、何の特許請求の範囲に規定する本発明を限定することを意図するものではない。すべての実施例において使用されるPPE樹脂は約0.4の固有粘度 (IV) をもつ典型的な商業的等級のものであった。

実施例1-3

一定割合のクレイトンG-1650についてポリフェニレンエーテル (PPE) 対低密度ポリエチレン (LDPE) の種々の重量比を用意した。

第2表

ポリフェニレンエーテル/ポリオレフィン比

実施例	1	2	3	A*	B
組 成					
PPE (登録商標)					
(ゼネラルエレクトリック社)	60	60	60	60	60
LDPE	45	60	75	15	30
KG-1650	8	8	8	8	8
物理的性質					
耐熱性	なし	なし	なし	あり	あり
ビカー軟化点、°F	212	209	205	—	234
引張強さ (psi $\times 10^3$)	1.8	1.9	1.7	—	2.2
引張伸び (%)	37	72	100	—	27
曲げ弾性率 (psi $\times 10^3$)	34	88	32	—	55
曲げ強さ (psi $\times 10^3$)	1.3	1.3	1.3	—	2.1
ノッチ付きアイゾット衝撃強さ					
(フィート・ポンド/インチ)	4.7	7.3	8.8	—	2.1
ダイナタップ落槌衝撃強さ					
室 温	90ft	170	190	—	58
-20°F	58ft	208	258	—	48

* 比較例Aは残余のデータを取得し得ないほど著しく層剥離された。

** "D" は延性破壊を示し、一方 "B" は脆性破壊を示す。

第2表に示されたデータから認め得るごとく、PPE対LDPEの重量比が60:45~60:75の間で、組成物の層剥離傾向ならびに物理的性質は比較例A及びBにおいて示されるPPE対LDPEのより高い比率を使用した場合と比較してきわめて顕著に改善される。

実施例4-7

実施例4-7の組成物においては異なるポリオレフィンを使用する。実施例4-7における成分の比はPPE(登録商標PPO、ゼネラル・エレクトリック社製ポリフェニレンエーテル)45重量部、ポリオレフィン(PO)45重量部及びクレイトンG-1650 10重量部である。実施例4ではポリオレフィンがLDPEであり；実施例5ではポリオレフィンがLLDPEであり；実施例6ではポリオレフィンがMDPEであり；そ

第3表から認め得るごとく、第2表において認められた良好な物理的性質はLDPEには限定されない。すなわち、これらの性質は他のポリオレフィンを使用した場合についても同様にあてはまる。これらのデータは広範囲の種々のポリオレフィンを使用し得ること及び最終用途及び使用されるポリオレフィンに応じて変動するように諸性状分布を調整できることを示している。

実施例8-10

実施例8-10は一定比率のポリフェニレンエーテル対ポリオレフィンを使用しかつクレイトンエラストマーの種類を変えた組成物についての層剥離傾向を示すためのものである。特に、これらの実施例はPPE(ゼネラル・エレクトリック社製、ポリフェニレンエーテル；登録商標PPO)50重量部対LDPE50重量部及びクレイトン10重量部の比を与えるものである。実施例8においてはクレイトン-G-1650を使用し、実施例9においてはクレイトンG-1652を使用し、実施例10においてはクレイトンG-165

として実施例7ではポリオレフィンがポリプロピレン(PP)である。これらの組成物の物理的性質を第3表に示す。

第3表

	4	5	6	7
実施例	(LDPE)	(LLDPE)	(MDPE)	(PP)
加熱溶融温度(HDT)	118	105	145	235
(下、88 psi)				
引張強さ(psi $\times 10^3$)	2.0	1.9	2.7	3.8
引張伸び(%)	84	114	181	83
曲げ弾性率(psi $\times 10^3$)	31	32	64	124
曲げ強さ(psi $\times 10^3$)	1.2	1.2	2.2	4.2
ノッチ付きアイゾット衝撃強さ				
(フィート・ポンド/インチ)	5.4	7.2	7.0	2.0
ダイナタップ落錫衝撃強さ				
室温	130*	190	220	80
-20°F	148*	218	258	28

* "D" は延性破壊を示し、一方 "B" は脆性破壊を示す。

1を使用した。さらに、クレイトンD-1101及びD-1102をそれぞれ使用する比較例C及びDも示す。得られた結果を第4表に示す。

第4表

PPO(50): LDPE(50): クレイトン(10)

実施例	添加したクレイトン	層剥離傾向
8	G-1650	なし
9	G-1652	なし
10	G-1651	僅かにあり
C	D-1101	あり
D	D-1102	あり

第4表から容易に認められるごとく、実施例8及び9は層剥離傾向を示さず、一方実施例10は僅かな層剥離傾向を示す。比較例C及びDは層剥離を起した。

したがって、使用されるポリオレフィンの厳密な型は層剥離傾向を示さないか又はごく僅かな傾向しか示すに過ぎない組成物を製造するた

めに必ずしも臨界的なものではないが、使用される相溶化剤であるエラストマーの型は臨界的であると結論し得る。換言すれば、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンの配合は、クレイトンエラストマーの構造的面、及びクレイトンがポリフェニレンエーテルとポリオレフィンを射出成形用途に有用な腐蝕性を起さないか又は僅かしか起さない物質に相溶化せしめる能力に依存する。

その他の実験結果も行ったが第4表に示す結果に合致した。

実施例 1 1

42部のポリフェニレンエーテル、52部のLDPE及び6部のクレイトンG-1652からなるアロイの射出成形された試験片は延性を示し、腐蝕性の微候は示さなかった。一方、クレイトンG-1652の代りにクレイトンG-1651を使用して製造された同一の配合物はより貧弱な耐衝撃性能をもちかつ射出成形品のゲート部分に僅かな腐蝕性の微候を示したが、これはより多量のクレイトンG-1651を添加することによって

克服し得た。

実施例 1 2 - 1 5 及び比較例 E - F

ポリフェニレンエーテル (PPE; ゼネラル・エレクトリック社製 登録商標 PPO) 及びポリプロピレン (PP; ハイモント (Hisonit) 6323) の次表に示す配合物を製造しかつ評価した。クレイトンG-1650を相溶化剤として使用した。これらの配合物はクレイトンG (KG) - 1650を低い配合割合で配合した場合でさえも、有効に相溶化されることを示す。結果を第5表に示す。

第 5 表

実施例	12	13	14	E	15	F
組 成						
PPO	40	40	40	40	30	30
PP	60	60	60	60	70	70
KG-1650	2	1	0.5	—	1	—
物理的性質						
HDT (下, 68 psi)	222	225	234	263	224	251
引張強さ (psi $\times 10^3$)	4.5	4.6	4.9	3.3	4.4	3.1
引張降伏 (psi $\times 10^3$)	4.3	4.3	4.9	3.4	4.4	3.4
引張伸び (%)	29	22	17	5	30	10
曲げ強さ (psi $\times 10^3$)	5.4	5.5	6.1	5.5	5.4	5.8
曲げ弾性率 (psi $\times 10^5$)	174	179	186	242	174	223

本発明の組成物の相溶性は比較例の組成物と比較して引張特性が実質的に増加する事実によって実証される。

実施例 1 6 - 1 9 及び比較例 G - I

ポリフェニレンエーテル (PPE, ゼネラル・エレクトリック社製 登録商標 PPO) 及び高密度ポリエチレン (ソルテックス・ポリマー社 (Solutex Polymer Corp.) 製 - フォルチフレックス (Fortiflex) B-54-25-H-96) の次表に示す配合物を製造しかつ評価した。ここでもKG-1650を相溶化剤として低い配合量で配合した。結果を第6表に示す。

第 6 表

実施例	G	16	17	H	18	19	I
<u>組 成</u>							
PPE	—	20	20	20	40	40	40
HDPE	100	80	80	80	60	60	60
KG-1650	—	1	2	—	1	2	—
<u>物理的性質</u>							
HDT (下, 00 psi)	182	181	181	205	263	259	268
引張強さ (psi $\times 10^3$)	2.8	1.7	2.3	2.8	4.9	4.9	4.9
引張降伏 (psi $\times 10^3$)	4.5	3.9	3.7	4.0	5.0	4.9	4.9
引張伸び (%)	43	75	99	30	20	24	8
曲げ強さ (psi $\times 10^3$)	4.4	4.3	4.2	4.9	6.1	5.7	7.1
曲げ弾性率 (psi $\times 10^3$)	188	188	156	187	208	202	223
ノッチ付きアイゾット衝撃強さ							
(フィート・ポンド							
/インチ)							
	6.1	1.4	9.4	0.3	0.5	0.6	0.5
ダイナタップ落槌衝撃強さ							
(フィート・ポンド)							
	24.1	9.0	19.3	1.0	6.6	7.7	0.9

第 7 表

実施例	J	20	21	22	23	K
<u>組 成</u>						
PPE	30	30	30	30	30	30
PP	70	70	70	70	70	70
KG-1651	—	10	—	—	—	—
KG-1650	—	—	10	—	—	—
KG-1652	—	—	—	10	4	—
KG-1101	—	—	—	—	—	10
<u>物理的性質</u>						
引張降伏 (psi $\times 10^3$)	4.1	3.3	2.9	3.0	3.6	3.4
引張伸び (%)	30	80	270	270	123	17
曲げ弾性率 (psi $\times 10^3$)	171	139	103	99	129	147
ノッチ付きアイゾット衝撃強さ						
(フィート・ポンド/インチ)						
	0.8	1.8	5.5	5.3	2.3	0.5
ダイナタップ落槌衝撃強さ						
(フィート・ポンド)						
	1.5VB*	20.8D	31.4D	33.9D	25.8D	1.2VB

* "D" は延性破壊を示し、"VB" は極度の脆性破壊を示す。

実施例 20-23 及び比較例 J-K

ポリフェニレンエーテル (PPE, ゼネラル・エレクトリック社製、登録商標 PPO) 及びポリプロピレン (シェル (Shell) 7129) の配合物を製造しかつ評価した。使用したブロック共重合体及びその使用量は第 7 表に示すとおりであった。結果も第 7 表に示す。

実施例 24-25 及び比較例 L-M

ポリフェニレンエーテル (PPE, ゼネラル・エレクトリック社製、登録商標 PPO) 及び線状低密度ポリエチレン、LLDPE (ユニオン・カーバイド G7341) の次表に示す配合物を製造しかつ評価した。使用したブロック共重合体及び使用量は第 8 表に示すとおりである。結果も第 8 表に示す。

第 8 表

実施例	L	24	25	M
<u>組 成</u>				
P P E	40	40	40	40
L L D P E	60	60	60	60
K G - 1 6 5 1	—	10	—	—
K G - 1 6 5 0	—	—	10	—
K D 1 1 0 2	—	—	—	10
<u>物理的性質</u>				
引張降伏 (psi $\times 10^3$)	1.8	1.8	1.2	1.8
引張強さ (psi $\times 10^3$)	1.7	2.1	2.3	1.9
引張伸び (%)	24	108	234	28
ノッチ付きアイゾット衝撃強さ				
(フィート・ポンド/インチ)	0.6	7.8NB	8.0NB	0.6
ダイナタップ落道衝撃強さ				
(フィート・ポンド)				
室温	2.7VB*	24.8D	31.6D	4.2VB

* "VB" は極度の脆性破壊を示し；"D" は延性破壊を示し；そして

"NB" は破壊を起さなかったことを示す。

何の特定の理論に固執するものではないが、本発明に従ってポリフェニレンエーテル樹脂及びポリオレフィン樹脂の配合物によって改善がもたられる理由はエラストマーの種々のブロックとアロイの成分との間の混和性の因子並びにブロック鎖長および該ブロック鎖長が配合物の成分と有効にからみ合って有効な相溶化剤となる能力に関係するものと考えられる。

この点に関し、この作用を達成するにあたってクレイトン G-1652、G-1651 及び G-1650 は何等特異なものではなく、これらは単に商業的に入手可能な物質である。

以上詳述したところに基づいて、本発明の多数の変形は当業者には明らかであろう。たとえば、すでに述べたとおり、本明細書中に具体的に示さなかった多数のポリオレフィンが同様の性質をもつ製品を取得するために適当なものである。すべてのかゝる自明の変形は特許請求の範囲に示した本発明で意図する範囲内である。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
代理人 (7830) 生 沼 徳 二

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.